

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050069 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 9/48,
A61J 3/07, A61K 9/00, 47/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013473

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. November 2003 (29.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02027190.4 5. Dezember 2002 (05.12.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlen-
feldstrasse 1, 37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLEIFENBAUM,
Birgit [DE/CH]; Rte de la Versoix 5, CH-1299 Crans
per Celigny (CH). VOIGT, Ines [DE/DE]; Reismühle
20, 22087 Hamburg (DE). AICKELE, Frank [DE/DE];
Eichendorffstrasse 27, 37603 Holzminden (DE).

(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser
& Partner, Zusammenschluss Nr.15, Martinstrasse 24,
28195 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,

CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEAMLESS CENTER-FILLED CAPSULES

(54) Bezeichnung: NAHTLOSE GEFÜLLTE KAPSELN

(57) Abstract: The invention relates to a spherical capsule that comprises a liquid core and a seamless, solid shell surrounding said core. The diameter of the capsule ranges from 4 - 8 mm, the thickness of the shell ranges from 20 - 200 µm; the ratio of the shell thickness to the capsule diameter ranges from 0.004 - 0.04; the shell contains 70 - 90 % by weight of gelatin and 10 - 30 % by weight of softening agent, based on the dry mass of the shell, and the core contains a percentage of flavor ranging from 1 - 100 % by weight, based on the total mass of the core.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine sphärische Kapsel mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden nahtlosen, festen Hülle, wobei: der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4 - 8 mm liegt; die Dicke der Hülle im Bereich von 20 - 200 µm liegt; das Verhältnis von Hüllstärke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,004 - 0,04 liegt; die Hülle 70 - 90 Gew.-% Gelatine und 10 - 30 Gew.-% Weichmacher enthält, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle, und der Kern einen Aromaanteil im Bereich von 1 - 100 Gew.-% enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Kerns.

WO 2004/050069 A1

Nahtlose gefüllte Kapseln

35

Die vorliegende Erfindung betrifft sphärische Kapseln mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden nahtlosen, festen Hülle; der Kern umfasst dabei einen Aromaanteil und die Hülle umfasst Gelatine. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung solcher Kapseln sowie aushärtbare
40 Hüllmischungen (Hüllformulierungen) zur Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kapseln. Die erfindungsgemäßen Kapseln zeichnen sich dadurch aus, dass sie ohne weitere Verarbeitung zum Direktverzehr geeignet sind und im Mund gelutscht oder zerkaut werden können, ohne dass die Hülle dabei als störend empfunden wird.

45

Zur Erzielung von Geschmackseindrücken werden in Lebensmitteln Aromen eingesetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter einem Aroma ein einzelner Stoff (Aromastoff) oder eine Mischung aus Stoffen (Aromastoffen) zu verstehen, der bzw. die organoleptische Eigenschaften besitzen. Zu diesen

50

organoleptischen Eigenschaften zählen die Eigenschaft, einer Mischung einen bestimmten Geruch oder Geschmack zu verleihen, und die Eigenschaft, bestimmte Reize hervorzurufen, die über den Trigeminusnerv geleitet und so wahrgenommen werden.

5

Öle, wie beispielsweise Pflanzenöle und andere Triglyceride, die als Lösungsmittel für das Aroma verwendet werden, und die selbst geruchs- und geschmacksneutral sind, werden nachfolgend nicht als Aromastoffe betrachtet.

10 Sollen von einem Konsumenten Aromen portionsweise in Form einer Flüssigkeit aufgenommen werden, dann bietet sich die Verwendung einer Kapsel an, bei der ein Kern aus einer aromahaltigen Flüssigkeitsmenge von einer festen Hülle umgeben ist. Hierbei sind insbesondere folgende Probleme und Anforderungen zu beachten:

15 1. Für eine optimale organoleptischen Wahrnehmung muss die Freisetzung des aromahaltigen, flüssigen Kerns bereits im Mund erfolgen. Sinnvollerweise sollte die Kapsel inklusive der Hülle verzehrfähig sein, da eine Trennung von Hülle und Flüssigkern nach Aufnahme der Kapsel in den Mund problematisch ist.

20 2. Das Erreichen eines angenehmen Mundgefühls beim Verzehr von Gelatinekapseln ist eine technologische Herausforderung. Insbesondere wird es bislang als nachteilig empfunden, dass die meisten Hüllen von im Handel erhältlichen verzehrfertigen Kapseln im Mund als unangenehmer gummiartiger, zäher Rückstand wahrnehmbar sind. Insbesondere bei großen gefüllten Kapseln (Durchmesser ≥ 4 mm) werden entsprechende Wahrnehmungen gemacht und
25 als besonders negativ empfunden.

3. Beim Verzehr sollte eine Kapselhülle im Mund vorzugsweise (a) haptisch nicht störend wirken, (b) sich gut zerbeißen lassen und (c) sich schnell auflösen. Die freizusetzende bzw. freigesetzte aromahaltige Kernflüssigkeit soll einen
30 sensorischen Effekt mit starkem Impact im Mund hervorrufen.

4. Gleichzeitig sollte sich die Kapsel gut handhaben lassen, d.h. eine gewisse Mindestgröße aufweisen; bei sphärischen Kapseln wird in vielen Fällen ein Durchmesser ≥ 4 mm bevorzugt.
- 5 5. Außerdem sollte die Kapsel zur einfachen Handhabung bei Transport, Lagerung und Gebrauch eine ausreichende Temperaturstabilität besitzen. Wünschenswert ist hierzu, daß die Kapseln auch bei Temperaturen über 30°C nicht verkleben.
- 10 Sphärische Kapseln mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden festen Hülle sind bekannt, und Kapseln mit einem Durchmesser von mehr als 4 mm können beispielsweise über das Rotary Die Verfahren oder bei den besonders interessanten Kapseln mit nahtloser Hülle über ein Tropfverfahren mit Mehrstoffdüse hergestellt werden (vgl. Bauer, Frömming,
- 15 Führer; Pharmazeutische Technologie; 1997). Dieses Verfahren wird nachfolgend auch als Mehrstoffdüsen-Verfahren bezeichnet. Bezugnahmen auf das Mehrstoffdüsen-Verfahren sind dabei (soweit sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt) auch als Bezugnahmen auf eine Vielzahl verwandter Verfahren zur Herstellung nahtloser Kapseln zu verstehen.
- 20 Im Rotary Die Verfahren werden Kapseln mit einer Naht in der Hülle über ein Stanzverfahren mit rotierenden Formwalzen erzeugt, bei dem die Kapselwand aus zwei Gelatinehälften zusammengesetzt und geformt wird, die aus einem Gelatineband ausgestanzt sind. Für die Herstellung von Weichgelatine-kapseln
- 25 nach dem Rotary Die Verfahren werden hohe Anforderungen an die Klimatisierung gestellt. 20 – 30% relative Luftfeuchte bei etwa 22°C müssen in allen Herstellungs- und Verpackungsräumen gewährleistet sein.
- Im Mehrstoffdüsen-Verfahren werden Kapseln mit einer nahtlosen Hülle nach
- 30 einem Tropfverfahren hergestellt. Hierbei werden üblicherweise ein lipophiles Kernmaterial und eine warme Gelatinelösung gleichzeitig durch eine konzentrische Mehrstoffdüse gepumpt, so dass sie in eine kalte lipophile Kühlflüssigkeit, beispielsweise Pflanzenöl, eintropfen. Die Düse kann dabei direkt

in die Kühlflüssigkeit eintauchen. Beim Eintropfen nehmen die Kapseln aufgrund der Grenzflächenspannungen Kugelform (sphärische Form) an. Durch die Temperaturabsenkung bei Kontakt mit der Kühlflüssigkeit erstarrt die gelatinehaltige nahtlose Kapselhülle.

5

US 4,481,157 und US 4,251,195 beschreiben Verfahren und Apparate zur kontinuierlichen Herstellung von nahtlosen Kapseln nach dem Mehrstoffdüsen-Verfahren, bei dem die Düse in die Kühlflüssigkeit eintaucht.

- 10 JP 52-148635 beschreibt eine Kapsel mit einem Durchmesser von 0,5 – 4 mm für den Direktverzehr. Die Wanddicke der Kapsel beträgt 50µm – 200µm. Ein Kapseldurchmesser über 4 mm wird nicht beschrieben.

- 15 Für eine bessere Handhabung und Portionierung beim Direktverzehr und einen starken Aromaimpakt durch eine einzige Kapsel im Mund ist allerdings ein Kapseldurchmesser von 4 mm und mehr erforderlich.

- 20 Je größer eine Kapsel ist, desto schwieriger ist es jedoch, eine dünne, stabile Hülle zu realisieren, da die Stabilität der Kapsel beim Trocknen und beim Transport mit ansteigendem Verhältnis Kapseldurchmesser/Hülldicke stark absinkt. Außerdem ist die Zentrierung des Kerns und das gleichmäßige Umschließen des Kerns durch eine Hülle bei großen Kapseln äußerst problematisch.

- 25 US 5,939,097 beschreibt ein Lebensmittel, das Kapseln enthält, die wiederum einen pharmazeutischen Wirkstoff enthalten, wobei das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser 0,01 – 0,05 beträgt, bei Kapseldurchmessern von 0,5 – 5 mm. Die Kapseln sind dazu bestimmt, in das Lebensmittel eingearbeitet zu werden und sollen mit diesem ganz verschluckt werden. Die Kapsel soll erst im
30 Magen-Darm Trakt den Kern freigeben. Die Kapselhülle enthält Gelatine oder Agar. Weitere Angaben zur Zusammensetzung der Hülle werden nicht gemacht, Weichmacher werden nicht genannt.

US 5,300,305 beschreibt nahtlose Kapseln mit einem Durchmesser von 2 – 9 mm, die zum Direktverzehr geeignet sind und zur Atemgeruchskontrolle eingesetzt werden. Aktive Substanzen zur Atemgeruchskontrolle sind dabei aus Löslichkeitsgründen in die Hülle der Kapseln eingearbeitet. Die Kapseln sollen
5 eine längere Zeit im Mund verbleiben, damit sich die den Atemgeruch beeinflussende aktive Substanz aus der Hülle lösen und im Mund einen lang anhaltenden Effekt hervorrufen kann. Die Hülldicke liegt im Bereich von 30µm bis 2 mm. Ausführungsbeispiele zeigen Hüllanteile von nicht unter 13 Gew.% und nur geringe Weichmacheranteile (Sorbitol < 10 % bezogen auf die Hülle). Die
10 Kapsel enthält im Kern bis zu 25 Gew.-% Aroma, bezogen auf die Gesamtmasse der Kapsel. Hergestellt werden die Kapseln beispielsweise durch einen Mehrstoffdüsen- Prozess.

Die Kapselhülle ist ersichtlich auf eine langsame Auflösung im Mund hin
15 entwickelt worden, und eigene Untersuchungen haben nun gezeigt, dass sie sich im Anlutschen als eher hart und störend erweist. Nachteilig bei Verwendung der in der US 5,300,305 beschriebenen Kapsel für einen sofortigen starken Aromaeindruck ist dementsprechend insbesondere das negative Mundgefühl, das durch die sich nur langsam auflösenden Hüllreste im Mund hervorgerufen
20 wird. Außerdem ist, wie erwähnt, der Aromagehalt in der Kapsel auf 25 % beschränkt und die Realisierung eines starken Aromaimpakts deshalb nicht möglich.

US 4,935,243 beschreibt eine Weichgelatine kapsel, deren Hülle beim Kauen
25 schnell zerfällt. Die Hülle besteht aus Wasser (15 – 30%), Weichmacher (17,5 – 35 %) und einem geringen Anteil hydrierter hydrolysierter Stärke (5 - 25%). Ausführungsbeispiele zeigen Hülllösungen, deren Trockenmassenanteil bei etwa 75 % liegt.

30 Als nachteilig wird insbesondere empfunden, dass die Hüllformulierungen der US 4,935,243 aufgrund der hohen Trockenmasse und der dadurch bedingten hohen Viskosität nur für ein Rotary Die Verfahren und nicht für ein Tropfverfahren geeignet sind, d.h. zur Herstellung von Kapseln mit Naht, nicht aber zur

Herstellung von nahtlosen Kapseln nach beispielsweise dem Mehrstoffdüsen-Verfahren.

5 WO 96/29986 beschreibt nahtlose Kapseln mit einem Durchmesser von 2 – 9 mm, die einen pharmazeutischen Wirkstoff gegen Husten enthalten. Die Kapselhüllen sind 30 µm – 500 µm dick und sollen sich innerhalb von 3,5 – 5 Minuten auflösen. Die Kapselhüllen enthalten mindestens 10% Wasser. Ein Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser wird nicht angegeben.

10 Nachteilig ist bei den Kapseln gemäß WO 96/29986 insbesondere die angegebene geringe Auflösegeschwindigkeit der Hülle.

US 5620707 beschreibt nahtlose sphärische Kapseln mit einem Durchmesser von 2 – 15 mm und einer Hülldicke von 30µm – 2000 µm für die Anwendung in
15 Getränken, die Aroma, Acesulfam und einen weiteren Süßstoff in bestimmten Verhältnissen im Kern enthalten. Den Ausführungsbeispielen ist zu entnehmen, daß die Hülle über 10% Wasser enthält und als Weichmacher Sorbitol in Mengen über 15 % in der Hülle verwendet wird. Eine Formulierung ganz ohne Weichmacher ist ebenfalls genannt.

20

Es war eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, sphärische Kapseln der eingangs genannten Art anzugeben, die ohne weitere Verarbeitung zum Direktverzehr geeignet sind und im Mund gelutscht oder zerkaut werden können,
25 ohne dass dabei die Hülle als störend empfunden wird. Die vorstehend angegebenen Probleme und Anforderungen sollten dabei zumindest teilweise, vorzugsweise aber sämtlich gelöst bzw. berücksichtigt sein. Zudem sollte ein in großtechnischem Maßstab praktikables Herstellverfahren für die Kapseln angegeben werden. Zudem sollte auf eine Trocknung in Gegenwart von
30 Trennmitteln verzichtet werden können, die üblicherweise eine nachteilige Trübung der Kapselhülle mit sich bringt.

Eine spezielle (Teil-)Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine sphärische nahtlose Kapsel mit einer nur 20 – 200 µm dicken Hülle, einem Durchmesser im Bereich von 4 – 8 mm und einem Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,004 – 0,04 anzugeben, deren während der Herstellung vor der Trocknung noch feuchte Hülle auch bei Temperaturen von 40°C – 60°C noch formstabil bleibt. Hierdurch sollte sowohl eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit (durch mögliche Anwendung höherer Trocknungstemperaturen) als auch eine verbesserte Lagerungs- und Transportfähigkeit realisiert werden.

10

Erfindungsgemäß wird zur Lösung der gestellten Aufgabe(n) eine sphärische Kapsel mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden nahtlosen, festen Hülle angegeben, wobei der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4 – 8 mm liegt, die Dicke der Hülle im Bereich von 20 – 200 µm liegt, das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,004 – 0,04 mm liegt, die Hülle 70 – 90 Gew.-% Gelatine und 10 – 30 Gew.-% Weichmacher enthält, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle, und der Kern einen Aromaanteil im Bereich von 1 – 100 Gew.-% enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Kerns. Die Kapsel läßt sich nach einem Mehrstoffdüsen- Verfahren herstellen; sie ist ohne weitere Verarbeitung zum Direktverzehr geeignet und kann im Mund gelutscht oder zerkaut werden, ohne dass die Hülle dabei als störend empfunden wird. Bei Wahl eines geeigneten Trocknungsverfahrens (ohne Trennmittel) ist die Kapselhülle glänzend und transparent. Eine Kapsel wird dabei als sphärische Kapsel bezeichnet, soweit das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Durchmesser der Kapsel nicht mehr als 1,2 beträgt. Als Durchmesser einer erfindungsgemäßen Kapsel wird nachfolgend der arithmetische Mittelwert aus dem größten und dem kleinsten Durchmesser der Kapsel bezeichnet.

Für das organoleptische Empfinden ist es besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4,5 – 6,5 mm, die Dicke der Hülle im Bereich von 50 – 150 µm und das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,01 – 0,03 liegt. Am vorteilhaftesten ist es, wenn der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4,5 – 5,5 mm, die Dicke der

30

Hülle im Bereich von 50 – 90 µm und das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,01 – 0,02 liegt

- 5 Bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kapsel ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, den Beispielen und den Patentansprüchen.

HÜLLDICKE:

- 10 Für eine schnelle Auflösung der Hülle einer erfindungsgemäßen Kapsel im Mund sollte die Hülldicke so gering wie möglich sein. Bei gleichbleibendem Kern-Hülle-Masse-Verhältnis steigt die Hülldicke mit zunehmendem Kapseldurchmesser stark an.
- 15 Die erfindungsgemäßen Kapseln besitzen trotz großer Kapseldurchmesser von 4 - 8 mm eine Hülldicke von nur 20 µm - 200 µm. Dabei liegt das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,004 – 0,04. Diese Angaben beziehen sich auf die getrocknete Kapsel. Der Kapseldurchmesser kann dabei mit einer Mikrometerschraube bestimmt werden. Zur Bestimmung der Hülldicke
- 20 wird von der Kapsel ein Querschnitt angefertigt. Über ein Mikroskop mit Bildauswertung kann die Dicke der Hülle bestimmt werden. Es wird dazu an mehreren Stellen der Kapselhülle deren Dicke gemessen und der mathematische Mittelwert für die Hüllstärke bestimmt.
- 25 Bei erfindungsgemäß gewählter Zusammensetzung der Hülle (siehe dazu unten) sind eine hohe Prozeß- und Transportstabilität, eine ausreichende Elastizität, eine gute Zerbeißfähigkeit sowie ein ausreichend hohes Auflösevermögen im Mund gewährleistet.

30 **ZUSAMMENSETZUNG DER HÜLLE:**

Viskosität der Hüllmischung / Gelierpunkt:

Bei der Ausformung einer erfindungsgemäßen Kapsel über ein Mehrstoffdüsen-Verfahren sind die Viskosität und das Gelierverhalten der aushärtbaren Hüllmischung besonders zu beachten. Eine zu niedrige Viskosität oder ein zu niedriger Gelierpunkt verhindern eine ausreichend feste Kapselhülle im nassen
5 Zustand. Entsprechende Kapseln würden durch die weiteren Prozessschritte wie z.B. Zentrifugieren mechanisch zerstört. Eine zu hohe Viskosität und ein zu hoher Gelierpunkt verhindern andererseits eine korrekte Kapselausformung und verursachen zudem eine unerwünscht starke Satellitenbildung.

10 Die Viskosität bevorzugter Hüllmischungen zur Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln wurde mit einem Rheometer CVO 120 (Fa. Bohlin Instruments GmbH, Pforzheim) bestimmt. Als Messsystem diente ein Platte-Platte-System mit einem Plattendurchmesser von 50 mm. Es wurde in Rotation gemessen. Die Scherrate betrug 50 s^{-1} , der Spalt wurde auf $500 \text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Es wurde isotherm
15 gemessen, die Temperatur lag bei 80°C .

Bevorzugte Hüllmischungen besitzen bei 80°C eine Viskosität im Bereich von 30 mPas bis 300 mPas, bevorzugt von 40 mPas bis 150 mPas, besonders bevorzugt von 50 mPas bis 90 mPas.

Der Gelierpunkt bevorzugter Hüllmischungen zur Herstellung erfindungsgemäßer
20 Kapseln wurde ebenfalls mit einem Rheometer CVO 120 (Fa. Bohlin Instruments GmbH, Pforzheim) bestimmt. Als Messsystem diente ein Platte-Platte-System mit einem Platten Durchmesser von 50 mm. Es wurde in Oszillation gemessen. Die Frequenz betrug konstant 1 Hz, der Spalt wurde auf $500 \text{ }\mu\text{m}$ eingestellt, die Temperatur wurde von 80°C auf 10°C mit einem Gradienten von $5^\circ\text{C}/\text{min}$
25 abgesenkt. Als Gelierpunkt, dem Sol/Gel Übergangspunkt, wurde die Temperatur abgelesen, bei der Viskositäts- oder Speichermodul G' gleich dem Elastizitäts- oder Verlustmodul G'' ist. (Thomas Mezger, Das Rheologie Handbuch, 2000).

Die Gelierpunkte bevorzugter erfindungsgemäßer Hüllmischungen liegen zwischen 15°C und 60°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C , besonders
30 bevorzugt zwischen 25°C und 35°C .

Gelatine:

Die Hülle der erfindungsgemäßen Kapseln enthält Gelatine und Weichmacher. Qualität und Menge der Gelatine und des Weichmachers haben Auswirkung auf die Löslichkeitskinetik der Hülle im Mund.

Zur Kapselausformung werden für die Hülle vorzugsweise wäßrige Lösungen mit 10 – 40 Gew.-%, bevorzugt 15 - 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 - 25 Gew.-% Gelatine verwendet.

Die in erfindungsgemäßen Kapseln verwendete Gelatine wird in vielen Fällen durch partielle Hydrolyse von collagenhaltigem Material von Tieren, wie beispielsweise Schweinen, Rindern, Fischen, Geflügel gewonnen. Typ A Gelatine wird durch sauren Aufschluß meist von Schweine- oder Fischhäuten gewonnen, während Typ B Gelatine durch alkalischen Aufschluß meist von Rinderknochen und -häuten gewonnen wird.

Zur Kennzeichnung der Gallertfestigkeit von Gelatine wird der Begriff Bloom verwendet. Bei der Bestimmung des Bloomwertes wird ein Stempel eines Bloom-Gelometers oder Texture Analysers von 12,7 mm (0,5 Zoll) Durchmesser 4 mm tief in ein 6,67 % iges Gelatinegel eingedrückt, das vor der Messung bei 10°C 18 Stunden gealtert wurde. Die Angabe erfolgt in „Bloom“, entsprechend dem Gewicht in Gramm, das auf dem Stempel zur Erzielung der Eindringtiefe lastet. (vgl. Schormüller, Handbuch der Lebensmittelchemie, Band III, 1968 und British Standard Method for Sampling and Testing Gelatine (BS757; 1975)).

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln wird bevorzugt eine Gelatine mit einem Bloom-Wert von über 200, besonders bevorzugt mit einem Bloom-Wert von 240-300 eingesetzt, und zwar vorzugsweise eine Typ A Gelatine. Damit wird eine ausreichende Stabilität der Hülle während der Kapselherstellung und während des Transports trotz geringer Dicke der Kapselhülle ermöglicht.

Auch Gelatinequalitäten, die aus Rind, Geflügel oder Fisch gewonnen werden,

sind für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kapsel geeignet. Zu beachten ist dabei in jedem Fall, wie bereits erwähnt, daß die Viskosität und das Gelierverhalten richtig eingestellt werden. Als Fischgelatine können sowohl Qualitäten aus Kaltwasserfischen als auch Qualitäten aus Warmwasserfischen
5 verwendet werden. Es können auch Mischungen verschiedener Gelatinequalitäten eingesetzt werden. Einzelheiten sind den Beispielen zu entnehmen.

Eine hohe Prozeßstabilität einer Kapsel bei gleichzeitig schneller Löslichkeit der
10 Kapselhülle im Mund zu erreichen, ist eine besondere technische Aufgabe. Einerseits ist es nämlich für den Herstellungsprozeß der Kapsel und die Lagerung vorteilhaft, eine Hüllformulierung zu wählen, die der Kapsel eine besonders hohe mechanische Festigkeit gibt, schnell ein festes Gel bildet, das nach dem Trocknen möglichst hart ist und wenig Wasser aufnimmt. Andererseits
15 ist es für eine gutes Mundgefühl beim Verzehr der Kapsel von Vorteil, wenn die Hülle schnell Wasser aufnimmt, weich und flexibel ist, und sich schnell löst.

Überraschend wurde gefunden, daß bei Verwendung eines Gemisches aus einer hydrolysierten Gelatine mit Bloomwert 0 und einer hochbloomigen Gelatine mit
20 einem Bloomwert von 200 und darüber (vorzugsweise einem Bloomwert im Bereich von 240 – 300) diese besondere technische Aufgabe gelöst werden kann. Die hochbloomige Gelatine bildet dabei vermutlich ein festes Netzwerk, das für die Prozeßstabilität wichtig ist. Die hydrolysierte 0-bloomige Gelatine besetzt vermutlich Zwischenräume in diesem Netzwerk und führt im Mund zu
25 einer schnelleren Wasseraufnahme und dadurch Löslichkeit der gesamten Hülle. Vgl. Beispiel 26 und 27 unten.

Hydrolysierte 0-bloom Gelatine besitzt keine Gelierkraft und ist in Wasser bei 20°C leicht löslich. Die Polypeptidketten sind in dieser 0 bloom Gelatine durch
30 Säure oder enzymatische Hydrolyse sehr stark abgebaut. Sie wird daher auch bisher nicht zur Bildung von Kapselhüllen eingesetzt, sondern lediglich z. B. als Nährstoff (Proteinquelle), als Emulgator, oder auch zum Klären von Wein verwendet.

Zur Lösung der besonderen technischen Aufgabe eignen sich vorzugsweise Hüll-Mischungen aus (a) hydrolysierter 0-bloom Gelatine, die aus beliebigen Tierarten gewonnen wurde, mit (b) Gelatine, die einen Bloomwert von ≥ 200 besitzt, wobei
5 der Anteil der hydrolysierten 0-bloom Gelatine vorzugsweise im Bereich von 0,5 – 90 Gew.-% liegt, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle.

Der Gelierpunkt der Mischungen wird dabei maßgeblich vom Gelierpunkt des hochbloomigen Gelatineanteils bestimmt (siehe die beigefügte Tabelle
10 „Gelierpunkte“).

Die Flexibilität eines aus einer Hüll-Mischung hergestellten Films ist im übrigen überraschend hoch, wenn die Mischung 0-bloomige Gelatine umfasst (siehe die beigefügte Tabelle „Gelierpunkt“).

15 Eine weitere Möglichkeit, die oben genannte besondere technische Aufgabe zu lösen, besteht in der Mischung von bestimmten niedrigbloomigen (Bloomwert < 200) Fischgelatinen mit hochbloomiger Gelatine (Bloomwert ≥ 200).

20 Je niedriger der Bloomwert einer Gelatine, desto niedriger sind im allgemeinen der Gelierpunkt, die Viskosität sowie die mechanische Stabilität des feuchten erstarrten Gels. Mischungen aus Gelatine mit niedrigem Bloomwert und mittlerem Bloomwert zur Erzielung einer verbesserten Löslichkeit der Kapselhülle im Mund sind bekannt. US 6,258,380 beschreibt derartige Hüllen. Hierbei wurde allerdings
25 keine über den Bloomwert hinausgehende Spezifizierung der Gelatine vorgenommen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von Fischgelatine als Gelatine-Anteil mit niedrigem Bloomwert (< 200) und gleichzeitiger Verwendung
30 einer hochbloomigen Gelatine mit Bloomwert von 200 und darüber, eine weiter verbesserte Löslichkeit im Mund erzielt werden kann. Dies wird vermutlich durch den niedrigeren Gelierpunkt von Fischgelatinen (unter 28 °C) im Vergleich mit Schwein-, Rind-, und Geflügelgelatinen (etwa 28 – 40 °C) bewirkt.

Insbesondere eignen sich Fischgelatinequalitäten mit einem Gelierpunkt $< 20^{\circ}\text{C}$ und Qualitäten, die aus Kaltwasserfischen, beispielsweise Kabeljau, hergestellt werden, da deren Gelierpunkte mit etwa $10 - 20^{\circ}\text{C}$ noch unter denen von

5 Gelatinen aus Warmwasserfischen (Gelierpunkt etwa $20 - 28^{\circ}\text{C}$), wie beispielsweise aus Karpfen, liegen. Zu den Kaltwasserfischen zählen hierbei alle Fischarten, die sich vorwiegend in Gewässern mit Temperaturen von 18°C und darunter aufhalten. Untersuchungen von Choi und Regenstein (Journal of Food Science Vol.65, No.2, 2000) sowie eigene Untersuchungen (siehe beigefügte

10 Tabelle „Gelierpunkte“) bestätigen die niedrigeren Gelierpunkte von Fischgelatinen gegenüber Schwein-, Rind-, Hühnergelatine bei in etwa vergleichbaren Bloomwerten.

Vermutlich ist für die bei Fischgelatinequalitäten niedrigeren Gelierpunkte die

15 Proteinzusammensetzung von Bedeutung. Die Anteile der Aminosäuren Prolin und Hydroxyprolin sind bei Fischgelatinen, und zwar insbesondere bei Kaltwasserfischgelatinen im Vergleich zu Schweine-, Rinder-, und Geflügelgelatine, deutlich niedriger. Hydroxyprolin und Prolin spielen eine bedeutende Rolle bei der Vernetzung der Proteinhelices untereinander. In

20 Wasser kommt es vermutlich zur Auffaltung der Helices, Wasser kann eingelagert werden, und die Löslichkeit steigt. Die Temperatur, bei der diese Auffaltung stattfindet, hängt vom Hydroxyprolin- und Prolingehalt ab. Je niedriger der Gehalt, desto niedriger die Temperatur, bei der die Gelatine in Lösung geht.

25 Eine niedrige Geliertemperatur und eine niedrige Löslichkeitstemperatur ist für eine gute Löslichkeit im Mund vorteilhaft.

Durch Verwendung von Fischgelatine mit einem Bloomwert von unter 200 als alleinige Gelatineart in der Hülle ist eine ausreichende Prozeßstabilität der

30 Kapsel in der Regel nicht zu erreichen. Die Gelfestigkeit der noch feuchten Kapselhüllen ist für einen weiteren Prozeßverlauf häufig nicht ausreichend. Die Kapseln sind häufig mechanisch zu instabil.

Hingegen wird durch die Beimischung einer solchen Gelatine als schnelllöslicher Füllstoff zu einer hochbloomigen Gelatine, die ein prozeßstabiles Gerüst bilden soll, die besondere technische Aufgabe gelöst. Dabei haben sich Mischungen aus Fischgelatinen mit Bloomwerten unter 200 und hochbloomigen Schweine-,
5 Rinder-, oder Geflügelgelatinen mit Bloomwert über 200 als vorteilhaft erwiesen. Bevorzugt sind Anteile an Fischgelatine (unter 200 bloom) von 0,5 – 50 Gew. %, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle. Besonders bevorzugt sind dabei Gelatinequalitäten aus Kaltwasserfischen.

10 Der Gelierpunkt der Mischungen wird dabei maßgeblich vom Gelierpunkt des hochbloomigen Gelatineanteils bestimmt (siehe die beigefügte Tabelle „Gelierpunkte“).

15 **Weichmacher:**

Als Weichmacher können insbesondere Polyole wie beispielsweise Sorbitol, Glycerin, Propylenglykol, Lactitol, hydrierte Stärkehydrolysate, Trehalose
20 eingesetzt werden. Weichmacheranteile verbessern die Verzehrseigenschaften einer Kapsel, indem Sie die Härte der Kapselhülle herabsetzen und die Löslichkeit im Mund verbessern. Weichmacher fördern zudem die Flexibilität der Hülle und damit die Stabilität bei der Kapseltrocknung und beim Transport.

25 Bevorzugte Weichmacheranteile für die erfindungsgemäßen Kapseln liegen nicht über 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Hülle. Höhere Mengen Weichmacher erschweren die Trocknung der Kapseln und machen außerdem Verpackungen erforderlich, die die Luftfeuchtigkeit ausschließen.

30 Bevorzugt werden Weichmacher mit einem Anteil von 10 – 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 – 20 Gew.-% in der Hülle, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle, eingesetzt. Bevorzugt umfasst der Weichmacher ein oder mehrere Polyole, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus

Glycerin, Propylenglykol, Sorbitol und Maltitol besteht. Glycerin wird als Weichmacher bevorzugt.

5 Anteile Weichmacher über 30 Gew.-% erschweren die Trocknung erfindungsgemäßer Kapseln und machen häufig die Verwendung von Anticakingmitteln wie Kieselsäure notwendig. Da die erfindungsgemäßen Kapseln aber aus optischen Gründen in der Regel eine transparente, glänzende Hülle aufweisen sollen, ist die Verwendung von Kieselsäure nicht erwünscht.

10 Anteile Weichmacher unter 10 Gew.-% lassen die Kapselhülle einer erfindungsgemäßen Kapsel zunehmend spröde werden

Versuche haben gezeigt, daß im Falle von Sorbitol bereits Anteile von über 15 Gew.-% in der Hülle zu Problemen bei der Kapseltrocknung führen können und
15 dann die unerwünschte Verwendung eines Anticakingmittels notwendig machen würde.

WEITERE (OPTIONALE) BESTANDTEILE DER KAPSELHÜLLE:

20 **Süßstoffe / Farbstoffe / Wasser:**

Zusätzlich zu Gelatine und Weichmacher kann die Hülle einer erfindungsgemäßen Kapsel Süßstoffe wie beispielsweise Sucralose, Aspartam, Acesulfam K, Na-Saccharin, Thaumatin, Neohesperidin, oder Mischungen
25 hieraus, sowie wasserlösliche Lebensmittelfarbstoffe enthalten.

Während des Herstellungsprozesses werden die Kapseln getrocknet. Eine gewisse Restmenge Wasser verbleibt hierbei gebunden im Gelatinenetzwerk. Je nach Umgebungsfeuchte wird sich ein Wassergehalt in der Kapselhülle im
30 Gleichgewicht einstellen. Die Gleichgewichtsfeuchte typischer erfindungsgemäßer Kapseln liegt bei 20°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit im Bereich von etwa 8 – 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmasse der Kapselhülle.

Hydrokolloide / Gellan Gum:

Zugaben von Hydrokolloiden zur Gelatine beeinflussen die Löslichkeit und damit
5 die Aufnahme von Wasser sowie die Temperaturstabilität der gebildeten Gele.

Als Beimischung zur Gelatine einer Hüllmaterialmischung zur Herstellung einer
erfindungsgemäßen Kapsel kann insbesondere das Hydrokolloid Gellan Gum
vorteilhaft verwendet werden. Gellan Gum ist ein gelbildendes Polysaccharid,
10 das mit Hilfe von Mikroorganismen durch Fermentation hergestellt wird

US 4517216 (*Merck*) beschreibt bereits Mischungen aus Gelatine und Gellan
Gum. Durch einen Gellan Gum Anteil von 16% - 83 % bezogen auf die Summe
aus Gellan Gum- und Gelatinemenge wird eine hohe Gelstärke der Hülle durch
15 einen synergistischen Effekt erreicht. Beschrieben ist außerdem, daß nur die
deacylierten und teilweise deacylierten Formen von Gellan Gum diesen Effekt
hervorrufen, nicht aber das native Gellan Gum.

JP 4027352 (*Fuji*) beschreibt Weichgelatine kapseln, die nach dem Rotary Die
20 Prozeß hergestellt werden, und die sich erst im Darmtrakt auflösen. Die
Veränderung der Löslichkeit der Hülle wird dabei durch die Zugabe von
Hydrokolloiden, die mit Calciumionen ein Gel bilden, wie beispielsweise Gellan
Gum, hervorgerufen. Nachteilig ist hierbei die Zugabe von Calciumionen zur
Hülllösung. Eine Herstellung von nahtlosen Kapseln nach dem Mehrstoffdüsen-
25 Verfahren ist mit dieser Hüllmischung nicht möglich, da durch die Calciumionen
die Viskosität und der Gelierpunkt der Hülllösung zu hoch sind .

JP 1037259 (*San Ei*) beschreibt Gelatine kapseln mit einem Gellan Gum Anteil in
der Hülle zum Erreichen einer verbesserte Hüllstärke. Dabei sind 0,08% – 2,4 %
30 Gellan Gum bezogen auf die Summe aus Gellan Gum- und Gelatinemenge in
der Hülle enthalten. Die Trockenmasse der Hülle beträgt mindestens 50 %.
Aufgrund der dadurch hervorgerufenen hohen Viskosität ist diese Formulierung
nicht für einen Mehrstoffdüsen- Prozeß für die Herstellung von nahtlosen

Kapseln geeignet.

JP 63170310 (*San Ei*) beschreibt Kapseln mit Hüllen aus Gellan Gum und anderen Hydrokolloiden, u.a. Gelatine. Dabei liegt der Anteil des Gellan Gum an der Gesamtmasse der Hydrokolloide im Bereich von 50 – 80 Gew.-%. Ziel ist es, eine möglichst hohe Geliertemperatur und Geliertgeschwindigkeit zu erzielen.

Die US 2002/0024678 A1 beschreibt Gelatine-Zusammensetzungen für zweiteilige Kapseln, wobei Gellan Gum als Bestandteil eines Abbindesystems (setting system) eingesetzt werden kann. Die in den Beispielen beschriebenen zweiteiligen Kapseln sind Hartkapseln mit einem Auflösungsvermögen, das für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht akzeptabel wäre.

Nachteilig an den vorstehend wiedergegebenen Ausgestaltungen ist, daß sie nicht auf das Verfahren zur Herstellung von nahtlosen Weichgelatine-kapseln nach dem Mehrstoffdüsen- Verfahren abgestimmt sind. Soll zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kapsel das Mehrstoffdüsen- Verfahren mit eingetauchter Düse angewandt werden, ist es bei der Verwendung von Gellan Gum im Hüllmaterial essentiell, die korrekte Auswahl des Gellan Gums Typs und der Gellan Gum Menge zu treffen, damit die Hülle nicht bereits erstarrt, bevor die Kapselbildung vollständig erfolgt ist. Außerdem darf die Viskosität der Hülllösung nicht zu hoch sein.

Zur Erzielung einer erhöhten Temperaturstabilität wird der Hüllmischung zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kapsel vorteilhafterweise Gellan Gum zugegeben; hierdurch steigt die Erweichungstemperatur der Hülle deutlich an und auch die Geliertemperatur der Mischung ist deutlich erhöht. Für die Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln nach dem Mehrstoffdüsen-Verfahren mit eingetauchter Düse sollte die Geliertemperatur nicht über 50°C und die Viskosität der Hülllösung bei 80°C nicht über 300 mPas liegen, andernfalls ist eine Kapselbildung erschwert oder nicht erreichbar. Daher müssen Gellan Gum -Art und -Menge besonders gezielt ausgewählt werden.

Es gibt hoch- und niedrig acylierte Gellan Gum Qualitäten. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln wird vorzugsweise ein niedrig acyliertes Gellan Gum, bevorzugt die Qualität KELCOGEL F von Kelco, einer Division von Merck & Co, eingesetzt. Mit niedrig acylierten Gellan Gum Qualitäten können harte,
5 transparente Gele erzielt werden.

Mit einer hoch acylierten Gellan Gum Qualität, wie beispielsweise KELCOGEL LT100 von Kelco, ist die Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln im Mehrstoffdüsen-Prozeß problematisch, da sich bei der Kapselausformung die
10 Kapseln aufgrund einer hohen Elastizität der Hülle nicht störungsfrei von der coaxialen Düse ablösen. Außerdem werden unerwünscht trübe und sehr hochelastische weiche Gele erzeugt.

In einer bevorzugten wäßrigen Hüllmischung (Hülllösung) zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kapsel macht Gelatine mit > 15 Gew.-%, bezogen auf die
15 Gesamtmasse der Hülllösung, den Hauptanteil an der Gesamtmasse eingesetzter Hydrokolloide aus. Gellan Gum wird daneben mit einem Anteil von maximal 0,6 Gew.-%, vorzugsweise einem Anteil im Bereich zwischen 0,2 und 0,5 Gew.-% eingesetzt.

20 Höhere Anteile an Gellan Gum setzen die Viskosität der Hülllösung bei der Kapselausformung stark herauf und die Löslichkeit der getrockneten Kapselhülle im Mund stark herab, was nicht erwünscht ist.

25 Geringere Anteile an Gellan Gum sind für eine verbesserte Temperaturstabilität der getrockneten Kapsel nicht mehr sonderlich wirksam.

Die Anwesenheit von Gellan Gum führt in der Hülle einer erfindungsgemäßen Kapsel zur Bildung eines festen Netzwerkes, das sich im feuchten Zustand auch
30 bei 40 - 60°C in der Regel nicht löst. Dieses Netzwerk soll als festigendes Element nur einen vergleichsweise geringen Anteil der Hülle ausmachen. Die Anteile unvernetzter Gelatine und weiterer Zutaten wie beispielsweise Weichmacher, sollen sich hingegen im Mund besonders schnell lösen.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Kapseln, die Gellan Gum in einem Bereich von 0,4 - 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,8 - 2 Gew.-% enthalten; bezogen auf die Trockenmasse der Hülle. Bei Anteilen von 70 - 90 Gew.-% Gelatine, bezogen auf
5 die Trockenmasse der Hülle, ergibt sich ein bevorzugtes Massenverhältnis von Gellan Gum zu Gelatine im Bereich von 1 : 23 bis 1 : 230, bevorzugt von 1 : 35 bis 1 : 115.

Der Gelatineanteil kann dabei insbesondere auch Anteile 0-bloomiger Gelatine
10 und/oder niedrigbloomiger Fischgelatine enthalten (siehe dazu oben).

KERNFLÜSSIGKEIT:

Bei Herstellung einer erfindungsgemäßen Kapsel nach dem Mehrstoffdüsen-
15 Verfahren ist die Kernflüssigkeit hydrophob und in der Lage, mit wäßrigen Lösungen ein Zweiphasensystem zu bilden.

Beim Verzehr der erfindungsgemäßen großen Kapseln (Kapseldurchmesser im Bereich von 4 – 8 mm, Dicke der Hülle im Bereich von 20 – 200 µm) gelangt
20 eine relativ große Flüssigkeitsmenge direkt in den Mund. Dabei soll ein möglichst starker sofortiger Aromaeindruck hervorgerufen werden.

Bevorzugt werden deshalb für die Kernflüssigkeit Mischungen aus Aromen mit Pflanzenölen oder Triglyceriden eingesetzt. Die Mischung stellt vorzugsweise bei
25 Raumtemperatur und bevorzugt auch noch bei 10°C eine klare Lösung dar. Beispielsweise eignen sich synthetische und natürliche Aromastoffe und deren Mischungen sowie auch Oleoresine oder Extrakte von Pflanzen, Blättern, Blüten, Früchten und dergleichen, sowie deren Kombinationen. Bevorzugt werden Aromen aus der Reihe Pfefferminzöl, Spearmintöl, Eukalyptusöl, Zimtöl,
30 Cassiaöl, Anisöl, Bittermandelöl, Nelkenöl, Citrusöle, fruchtige Aromenkompositionen der Geschmacksrichtungen wie Apfel, Birne, Pfirsich, Traube, Erdbeere, Himbeere, Kirsche, Ananas, sowie Einzelkomponenten wie Menthol, Menthon, Menthylacetat verwendet.

Aromaanteil im flüssigen Kern:

Der Aromaanteil in der Kernflüssigkeit richtet sich insbesondere nach der Kapselgröße und der Aromaintensität und reicht erfindungsgemäß von 1 bis 100
5 %, bezogen auf die Gesamtmasse des flüssigen Kerns. Bevorzugt ist allerdings ein Aromaanteil im flüssigen Kern im Bereich von 5 –90 Gew.-%, vorzugsweise 30 –80 % Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des flüssigen Kerns.

10 Süßstoffe im flüssigen Kern (optional):

Der Kernflüssigkeit einer erfindungsgemäßen Kapsel können auch Süßstoffe zugesetzt werden, gegebenenfalls unter Einsatz von Lösungsvermittlern. Da die Kernflüssigkeit bestimmungsgemäß im Mund in direkten Kontakt mit den Zähnen
15 kommt, ist es von Vorteil, wenn von der Kernflüssigkeit keine pH-absenkende Wirkung ausgeht. Andernfalls wäre eine Schädigung des Zahnschmelzes nicht auszuschließen.

Es wurde nun in eigenen Untersuchungen gefunden, daß Thaumatin, Neohesperidin und Miraculin (sowie deren Mischungen) als Süßstoffe in der Kernflüssigkeit besonders geeignet sind, und den pH-Wert nicht nachteilig beeinflussen. Aus Löslichkeitsgründen wird Thaumatin besonders bevorzugt.
20

Es wurde auch gefunden, daß hingegen andere grundsätzlich zum Einsatz geeignete Süßstoffe wie beispielsweise Saccharinsäure oder Acesulfam K, den pH-Wert der Wasserphase absenken, und daher nicht in größeren Konzentrationen eingesetzt werden sollten, wenn die pH-Entwicklung im Mund tolerabel bleiben soll.
25

Zur Ermittlung des pH-Einflusses wurden 20 ml Wasserphase 5 Minuten lang unter Rühren bei 25°C in Kontakt mit 5 ml der Süßstoffe enthaltenden Kernflüssigkeit gebracht. Nach Phasentrennung wurde der pH-Wert der wäßrigen Phase gemessen. Bei Einsatz von Saccharinsäure oder Acesulfam K wurde der
30

pH der Wasserphase auf unter 4 abgesenkt.

Öle im flüssigen Kern:

- 5 Als Öle zur Verdünnung eingesetzter Aromen eignen sich insbesondere fraktionierte Kokosöle, die hauptsächlich Fettsäurereste C6-C8 aufweisen. Diese Öle zeichnen sich durch ihre Geschmacksneutralität sowie durch ihre gute Oxidationsstabilität aus.

10 **Weitere Bestandteile des flüssigen Kerns (optional) :**

Der Kernflüssigkeit können farbgebende Substanzen, Vitamine und/oder Pflanzenextrakte zugesetzt werden.

15 **WEITERE, INSBESONDERE PHYSIKALISCHE KAPSELEIGENSCHAFTEN:**

Härte:

- Erfindungsgemäße Kapseln besitzen vorzugsweise eine Härte von 1000 – 4000
20 g. Bevorzugt werden Kapseln, die, z.B. bei einem Durchmesser von 5 mm, eine Härte von 1500 – 3500 g aufweisen.

- Härtere Kapseln verursachen üblicherweise ein unangenehmes Mundgefühl, weichere Kapseln verursachen Schwierigkeiten beim Transport, da sie
25 mechanisch nicht stabil sind.

- Die Härte der Kapseln wird dabei mit einem Texture Analyser bestimmt, beispielsweise mit einem TA-XT2i der Firma Stable Micro Systems. Dabei wird ein Stempel mit einem Durchmesser von 2 mm mit einem konstanten Vorschub
30 von 0,5 mm/sec auf eine Kapsel soweit abgesenkt, bis die Hülle dieser Kapsel bricht. Als Härte der Kapsel wird das Gewicht in g bezeichnet, das am Bruchpunkt auf der Kapsel lastet.

Zur Härte erfindungsgemäßer Kapseln vergleiche die Beispiele.

Auflösevermögen:

- 5 Die Hülle bevorzugter erfindungsgemäßer Kapseln löst sich im im Mund in weniger als 60 Sekunden, bevorzugt in weniger als 45 Sekunden auf. Bestimmt werden kann die Auflösungsgeschwindigkeit sensorisch, wobei auch die mechanischen Einwirkungen beim Bewegen der Kapsel im Mund berücksichtigt werden.

10

Zum Auflösungsvermögen erfindungsgemäßer Kapseln vergleiche die Beispiele

15 **Aussehen:**

- Erfindungsgemäße Kapseln sind kugelförmig (sphärisch). Mit dem Mehrstoffdüsen- Verfahren lassen sich erfindungsgemäße Kapseln herstellen. Das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Durchmesser einer
- 20 erfindungsgemäßen sphärischen Kapsel beträgt nicht mehr als 1,2, bevorzugt nicht mehr als 1,1. Bei einem größeren Verhältnis wird die Schalendicke ungleichmäßig und die Kapsel mechanisch labil.

- Die Hülle einer erfindungsgemäßen Kapsel ist vorzugsweise transparent und
- 25 glänzend; daher sollte auf den Einsatz von Trennmitteln bei der Trocknung oder Konfektionierung nach der Trocknung verzichtet werden. Zum Erzielen einer transparenten Hülle sollte auch auf jegliche Zusätze zur Hüllmischung verzichtet werden, die die Hülle trüben, auch wenn die Zusätze positive sonstige Eigenschaften besitzen und beispielsweise die Löslichkeit der Hülle im Mund
- 30 positiv beeinflussen würden, so wie beispielsweise Cellulosen.

BEISPIELE:

Nachfolgend werden bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

5 **Beispiele 1-29: Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Kapseln -
Allgemeine Verfahrensvorschrift (Mehrstoffdüsen-Verfahren mit
eingetauchter Düse)**

10 Die in der beigefügten Tabelle „Beispiele 1 – 29“ angegebenen Bestandteile für
die Hüllmischung werden zusammengegeben und im Wasserbad auf 80°C
erhitzt, bis eine klare, im wesentlichen luftblasenfreie Lösung entstanden ist.
Vorzugsweise werden Lösungen mit Trockenmasseanteilen von 20 – 40 Gew. %
verwendet.

15 Die Kernflüssigkeit wird bei 10 – 20 °C bereitgestellt.

20 Hüllflüssigkeit und Kernflüssigkeit werden über ein Pumpensystem einer
konzentrischen Zweistoffdüse zugeführt. Dabei wird die Leitung für die
Hüllflüssigkeit auf 60 – 80°C gehalten. Die konzentrische Zweistoffdüse taucht in
ein Flüssigkeitsbad ein, das mit Pflanzenöl gefüllt ist. Die Temperatur dieses
Ölbads beträgt ca. 14°C.

25 Der aus der Düse in das Ölbad austretende Flüssigkeitsstrahl zerfällt, unterstützt
durch zusätzliche Schwingungsanregung der Flüssigkeit, zu Einzeltropfen, bei
denen es sich um nahtlose Kapseln aus Kern und Hülle handelt.

30 Die noch nassen Kapseln werden durch Zentrifugieren vom anhaftenden Öl
getrennt und anschließend unter ständiger Bewegung in einem trockenen
Luftstrom getrocknet. Es können übliche Wirbelbettrockner oder
Trommelrockner verwendet werden. Voraussetzung für einen guten
Trocknungserfolg ist, daß die Kapseln durch Rotation oder durch
Luftverwirbelung in Bewegung gehalten werden können. In manchen Fällen ist
hierzu der Einsatz eines Fließhilfsmittels ratsam.

Die Verwendung eines Fließhilfsmittels ist jedoch in den meisten Fällen nicht erwünscht. Eine transparente und glänzende Hülle wird nämlich erreicht, wenn die Zusammensetzung der Hüllmischung so gewählt wird, daß auf ein
5 Fließhilfsmittel wie beispielsweise Kieselsäure während der Trocknung verzichtet werden kann, und es trotzdem nicht zum Verkleben der Kapseln kommt

Beispiele 1 - 29:

Zusammensetzung und Verzehreigenschaften der getrockneten Kapseln.

5

Optimierung des Weichmachertyps / Weichmachermenge / Hüllanteil

Nr.	Kapsel durch- messer [mm]	Hüll- dicke [µm]	Verhältnis Hüllstärke/ Kapsel- durchmesser	Anteil Hülle [Gew. %]	Anteil Kern [Gew. %]	Zusammensetzung Hülle	Zusammensetzung Kern	Härte [g]	Auflösen im Mund [sec]
1	5	140	0,028	15	85	80 % Schweine-Gelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	20 % Erdbeeraroma 80 % Pflanzenöl	> 6000	90 sec
2	5	88	0,018	12	88	80 % Schweine-Gelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	30 % Pfefferminzaroma 70 % Pflanzenöl	4860	55 sec
3	5	80	0,016	10	90	0,04 % Thaumalin 80 % Schweine-Gelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	30 % Pfefferminzaroma 70 % Pflanzenöl	4570	55 sec
4	5	70	0,014	7,5	92,5	80 % Schweine-Gelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	20 % Erdbeeraroma 80 % Pflanzenöl	3290	50 sec
5	5	50	0,010	7,5	92,5	80 % Schweine-Gelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	30 % Pfefferminzaroma 70 % Pflanzenöl	3380	25 sec
6	5	70	0,014	7,5	92,5	70 % Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	2160	45 sec
7	5	55	0,011	7,5	92,5	70 % Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	1820	15 sec
8	5	64	0,013	9	91	70 % Schweine-Gelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 0,5 % Aspartam 0,5 % Acesulfam K 0,1 % Brillantblau	40 % Pfefferminzaroma 60 % Pflanzenöl	1880	40 sec
9	5	73	0,015	12	88	70 % Schweine-Gelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	65 % Mintaroma 35 % Pflanzenöl	2670	40 sec

10	6	77	0,013				2,0 % Sucralose 0,1 % Brillantblau 70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 0,05 % Aspartam 0,05 % Acesulfam K	10 % Pfefferminzaroma 90 % Pflanzenöl	1970	35 sec
11	4	50	0,013	9	91		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 0,4 % Acesulfam K 0,1 % Brillantblau	30 % Pfefferminzaroma 70 % Pflanzenöl	1460	10 sec
12	5	122	0,024	15	85		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	>6000	80 sec
13	6	125	0,021	15	85		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	10 % Pfefferminzaroma 90 % Pflanzenöl	>6000	60 sec
14	7	150	0,021	15	85		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	10 % Pfefferminzaroma 90 % Pflanzenöl	>6000	60 sec
15	8	150	0,019	10	90		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	10 % Pfefferminzaroma 90 % Pflanzenöl	>6000	60 sec
16	5	64	0,013	8	92		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 0,05 % Aspartam 0,05 % Acesulfam K	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	2180	30 sec
17	5	65	0,013	7,5	92,5		70% Schweinegelatine 260 bloom 20 % Propylenglycol 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	1550	30 sec
18	5	55	0,01	7,5	92,5		60% Schweinegelatine 260 bloom 30 % Propylenglycol 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	900	25 sec
19	5	72	0,014	9	91		80% Schweinegelatine 260 bloom 10 % Sorbitol 10 % Wasser*	15 % Pfefferminzaroma 85 % Pflanzenöl	4000	40 sec

Effekt von Hydrokolloiden

Nr.	Kapsel- durch- messer [mm]	Hüll- dicke [µm]	Verhältnis Hülldicke/ Kapsel- durchmesser	Anteil Hülle [Gew. %]	Anteil Kern [Gew. %]	Zusammensetzung Hülle	Zusammensetzung Kern	Härte [g]	Auflösen im Mund [sec]
20	5	68	0,014	9	91	69% Schmelnegelatine 260 bloom 20 % Propylenglykol 10 % Wasser*	50 % Pfefferminzaroma 50 % Pflanzenöl	nicht bestimmt	60 sec
21	5	75	0,015	12	88	69% Schmelnegelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	50 % Pfefferminzaroma 50 % Pflanzenöl	nicht bestimmt	75 sec
22	5	70	0,014	9	91	67% Schmelnegelatine 260 bloom 10 % Glycerin 10 % Wasser*	50 % Pfefferminzaroma 50 % Pflanzenöl	nicht bestimmt	50 sec

Gellan Gum kann von Kelco, einer Division von Merck&Co. unter dem Handelsnamen KELCOGEL F bezogen werden

Bei Formulierungen mit Gellan Gum soll die Hüllmischung auf 80°C erhitzt werden, bis eine klare Lösung entstanden ist.. Eine Auskühlung der Flüssigkeitsoberfläche soll vermieden werden.

Gelatinearten									
Nr.	Kapsel- durch- messer [mm]	Hüll- dicke [µm]	Verhältnis Hülldicke/ Kapsel-durch-messer	Anteil Hülle [Gew. %]	Anteil Kern [Gew. %]	Zusammensetzung Hülle	Zusammensetzung Kern	Härte [g]	Auflösen im Mund [sec]
23	5	73	0,015	11	89	70 % Schweine-Gelatine 260 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 2,0 % Sucralose 0,1 % Brillantblau	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	2670	40 sec
24	5	60	0,012	7,5	92,5	70 % Rinder-Gelatine 240 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 0,2 % Allurarot	30 % Zimtaroma 70 % Pflanzendöl	2150	45 sec
25	5	66	0,013	11	89	70 % Hühner-Gelatine 250 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 2,0 % Sucralose 0,1 % Brillantblau	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	3800	35 sec
26	5	94	0,019	11	89	55 % Schweine-Gelatine 260 bloom 17 % Fisch Gelatine 0 bloom 18 % Glycerin 10 % Wasser*	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	3240	25 sec
27	5	80	0,016	11	89	55 % Hühner-Gelatine 260 bloom 17 % Fisch Gelatine 0 bloom 18 % Glycerin 10 % Wasser*	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	3520	30 sec
28	5	75	0,015	11	89	35 % Hühner-Gelatine 250 bloom 35 % Fisch Gelatine 110 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser*	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	3000	25 sec
29	5	72	0,014	11	89	70 % Fisch-Gelatine 165 bloom 20 % Glycerin 10 % Wasser* 2 % Gellan Gum KELCOGEL F 2,0 % Sucralose 0,1 % Brillantblau	65% Mintaroma 35% Pflanzendöl	2500	30 sec

*Bemerkung : Anhaftendes Restwasser hängt von Umgebungsfeuchte ab und kann daher schwanken.

Tabelle: Gelierpunkte

	<u>Zusammensetzung der wäßrigen Hülllösung</u>	Gelier punkt	Viskosität bei 80 °C	Bemerkung	Flexibilität
A	75 % Wasser 20 % Schweinegelatine 260 bloom 5 % Glycerin	29°C	54 mPas		gering
B	75 % Wasser 20 % Rindergelatine 240 bloom 5 % Glycerin	34°C	61 mPas		gering
C	75 % Wasser 20 % Hühnergelatine 250 bloom 5 % Glycerin	35°C	71 mPas		gering
D	75 % Wasser 10 % Schweinegelatine 260 bloom 10 % Fischgelatine 110 bloom 5 % Glycerin	30°C	130 mPas		mittel
E	75 % Wasser 15 % Schweinegelatine 260 bloom 5 % Fischgelatine 0 bloom 5 % Glycerin	29°C	90 mPas		hoch
F	75 % Wasser 15 % Hühnergelatine 250 bloom 5 % Fischgelatine 0 bloom 5 % Glycerin	32°C	85 mPas		hoch
G	75 % Wasser 19,6 % Fischgelatine 165 bloom 0,4 % Gellan Gum Kelcogel F 5 % Glycerin	50°C	300 mPas		gering
H	75 % Wasser 20 % Fischgelatine 110 bloom 5 % Glycerin	20°C	42 mPas	feuchte Kapselhülle zu instabil für weitere Prozeßschritte	mittel
I	75 % Wasser 20 % Fischgelatine 165 bloom 5 % Glycerin	24°C	72 mPas	feuchte Kapselhülle zu instabil für weitere Prozeßschritte	mittel
K	75 % Wasser 20 % Schweinegelatine 80 bloom 5 % Glycerin	33°C	90 mPas		gering

* Flexibilität : Beurteilung beim Umknicken eines 200 µm dicken Films, der aus der Hülllösung durch Ausgießen und Trocknen an der Luft (20°C, 40 % relative Luftfeuchte, mindestens 20 h) hergestellt wurde

Patentansprüche

- 5 1. Sphärische Kapsel mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden nahtlosen, festen Hülle, wobei
- der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4 – 8 mm liegt,
 - die Dicke der Hülle im Bereich von 20 – 200 µm liegt,
 - das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,004 –
 - 10 0,04 liegt,
 - die Hülle 70 – 90 Gew.-% Gelatine und 10 – 30 Gew.-% Weichmacher enthält, bezogen auf die Trockenmasse der Hülle, und
 - der Kern einen Aromaanteil im Bereich von 1 – 100 Gew.-% enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Kerns.
- 15 2. Kapsel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- der Durchmesser der Kapsel im Bereich von 4,5 – 6,5 mm, bevorzugt 4,5 – 5,5 mm,
 - die Dicke der Hülle im Bereich von 50 – 150 µm, bevorzugt 50 – 90 µm,
 - 20 - das Verhältnis von Hülldicke zu Kapseldurchmesser im Bereich von 0,01 – 0,03, bevorzugt 0,01 – 0,02, liegt.
3. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass die Hülle aus einer Gelatine und Weichmacher umfassenden Mischung hergestellt ist, die einen Gelierpunkt im Bereich zwischen 15°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C, besonders bevorzugt zwischen 25°C und 35°C besitzt.
- 30 4. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Hülle (a) eine Gelatine mit einem Bloomwert von mindestens 200, vorzugsweise einem Bloomwert im Bereich von 240 – 300 eingesetzt wird.
- 35 5. Kapsel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich (b) eine Gelatine mit Bloomwert 0 und/oder Fischgelatine mit einem Bloomwert < 200

eingesetzt wird.

6. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Fischgelatine eine Kaltwasser-Fischgelatine ist und/oder einen Gelierpunkt $< 20^{\circ}\text{C}$ besitzt.

5

7. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Kern einen Süßstoff enthält, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Thaumatin, Neohesperidin, Miraculin und deren Mischungen besteht.

10

8. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Weichmachers in der Hülle, 10 – 30 Gew.-%, bevorzugt 15 – 20 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der Hülle.

15

9. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher ein oder mehrere Polyole umfasst, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus Glycerin, Propylenglykol, Sorbitol und Maltitol besteht.

20

10. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelatine ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Schweinegelatine, Rindergelatine, Hühnergelatine, Fischgelatine und deren Mischungen besteht.

25

11. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle einen Süßstoff enthält, der vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Sucralose, Aspartam, Acesulfam K, Thaumatin, Na-Saccharin, Neohesperidin und deren Mischungen besteht.

30

12. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle Gellan Gum enthält.

13. Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle 0,4 - 3 Gew.-% Gellan Gum enthält, bezogen auf

35

die Trockenmasse der Hülle.

14. Verfahren zur Herstellung einer Kapsel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Kernmaterial und eine
5 gelatinehaltige aushärtbare Hüllmischung gleichzeitig durch eine konzentrische Mehrstoffdüse gepumpt werden, so dass sie unter Kapselbildung in eine Kühlflüssigkeit eintropfen.

15. Aushärtbare Hüllmischung zur Verwendung bei der Herstellung einer
10 Kapsel nach einem der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllmischung Gelatine und Weichmacher umfasst.

16. Verwendung einer Mischung aus (a) einer Gelatine mit einem Bloomwert von mindestens 200 und (b) einer Gelatine mit Bloomwert 0 und/oder einer
15 Fischgelatine, zur Einstellung von Härte und Auflösungsvermögen der Hülle einer sphärischen Kapsel mit einem flüssigen Kern und einer diesen Kern umgebenden nahtlosen, festen Hülle.